

А.В. КОРОТУН, А.О. КОВАЛЬ, В.В. ПОГОСОВ

Національний університет "Запорізька політехніка"
(Вул. Жуковського, 64, Запоріжжя 69063; e-mail: andko@zntu.edu.ua)

ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БІМЕТАЛЕВИХ НАНОКУЛЬ

УДК 539

В роботі одержано формулу для часу релаксації електронів на поверхні і проаналізовано частотну залежність електричної і магнітної компонент поляризованості двошарової металеві нанокولی. Максимуми поляризованості відповідають плазмонним резонансам ядра та оболонки. Розрахунки було проведено для біметалевих наночастинок Ag–Au, Au–Ag та Ag–Al, розташованих у тефлоні. Продемонстровано можливість керування оптичними характеристиками біметалевих наночастинок зміною їх морфології. Проведено розрахунки перерізів екстинкції і розсіювання та фактора підсилення поля в околі наночастинок у широкому спектральному інтервалі за різних співвідношень розмірів ядра та оболонки, а також оцінено температуру біметалевої нанокولی для фототермічної терапії злоякісних пухлин.

Ключові слова: біметалева наночастинка, дипольна поляризованість, діелектрична функція, поверхневий плазмон, фактор підсилення поля.

1. Вступ

Сучасний рівень технологій дозволяє створювати наноструктури з керованими оптичними характеристиками. Такі системи, в свою чергу, можуть проявляти несподівані властивості у відбиванні та поглинанні світла.

Дослідження металевих наночастинок становить інтерес у зв'язку з їх широким застосуванням у фото- та електрокаталізі, а також як датчиків і сенсорів у біології та медицині тощо [1–8]. Різноманіття потенціальних застосувань наночастинок, насамперед, можливе за рахунок появи плазмонного резонансу. Форма і положення піка плазмонного резонансу залежать від розміру, форми частинок, неоднорідності їх конгломератів [1, 9, 10] і, отже, можуть налаштовуватися шляхом вибору умов синтезу, що особливо важливо для створення пристроїв обробки інформації, розробки субхвильових оптичних пристроїв, плазмонних наноприлад, нанолазерів, елементів оптичних схем і фотоприймачів [11].

Як відомо, взаємодія електромагнітних полів з металевими наночастинами, особливо при частотах хвилі поблизу плазмонного резонансу, призводить до підсилення поля як всередині частинки,

так і у зовнішньому середовищі, а також до підсилення розсіювання і поглинання світла [12–15]. Всі ці особливості відображають резонанси дипольної поляризованості $\alpha(\omega)$.

Для кулі радіуса R , яка занурена у діелектричну матрицю зі сталою ϵ_m , вираз для дипольної поляризованості має вигляд:

$$\tilde{\alpha} \equiv \frac{\alpha}{R^3} = \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}, \quad (1)$$

де ϵ – діелектрична функція кулі.

Знаючи поляризованість, можна визначити перерізи поглинання C^{abs} і розсіювання C^{sca} світлової хвилі частинкою. Ці величини становлять найбільший інтерес, оскільки є експериментально вимірюваними. Так, переріз розсіювання вимірюється у темнопольних експериментах, а їх сума (переріз екстинкції) – у вимірюваннях пропускання.

Обмежуючись дипольним наближенням для нометалевих куль, перерізи поглинання C^{abs} і розсіювання C^{sca} визначаються електричною α і магнітною α^{mag} поляризованостями [1, 16, 17]. Безрозмірні величини Q^{abs} і Q^{sca} , які відповідно дорівнюють

$$Q^{\text{abs}} = \frac{C^{\text{abs}}}{\pi R^2}, \quad C^{\text{abs}} = \frac{4\pi\omega}{c} \epsilon_m^{1/2} \text{Im}(\alpha + \alpha^{\text{mag}}), \quad (2)$$

$$Q^{\text{sca}} = \frac{C^{\text{sca}}}{\pi R^2}, \quad C^{\text{sca}} = \frac{\omega^4 \epsilon_m^2}{6\pi c^4} |\alpha + \alpha^{\text{mag}}|^2, \quad (3)$$

називають ефективностями поглинання і розсіювання. У цих формулах c – швидкість світла, а вираз для α^{mag} за умови

$$\frac{\omega R}{c} |\epsilon_m \epsilon_{\text{eff}}(\omega)|^{1/2} \ll 1$$

має вигляд

$$\alpha^{\text{mag}} = \left(\frac{\omega R}{c}\right)^2 \epsilon_m \frac{R^3}{30} (\epsilon - \epsilon_m). \quad (4)$$

В інфрачервоній області спектра зі збільшенням радіуса R внесок $\text{Im} \alpha^{\text{mag}}$ в (2), (3) зростає і при $R \approx 2$ нм величини $\text{Im} \alpha$ та $\text{Im} \alpha^{\text{mag}}$ стають приблизно однаковими [16].

Фактор підсилення поля \mathcal{G} поблизу монометалевої наночастинки розраховують як

$$\mathcal{G}(r) = |1 + 2\alpha/r^3|^2, \quad (5)$$

де $r > R$ – відстань від центра кулі до точки, для якої розраховується фактор підсилення поля [1, 18] (рис. 1 для біметалевої кулі).

За умови нехтування квантоворозмірними ефектами для діелектричної функції металевої частинки можна скористатися модифікованою теорією Друде:

$$\epsilon = \epsilon^\infty - \frac{\omega_{bp}^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega_{bp}^2 \tau}{\omega (1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (6)$$

де $i = \sqrt{-1}$, ϵ^∞ – “zero-point term”, що описує внесок іонного остова металу; $\omega_{bp} = (\bar{n}e^2/\epsilon_0 m^*)^{1/2}$ – об’ємна плазмова частота, де ϵ_0 – діелектрична стала, \bar{n} , m^* і τ – концентрація, ефективна маса і час релаксації електронів; $\bar{n}^{-1} = 4\pi\bar{r}^3/3$, \bar{r} – середня відстань між електронами провідності.

Коли характерні розміри стають меншими за довжину вільного пробігу електронів, крім розсіювання електронів на фононах, домішках та інших дефектах, потрібно враховувати розсіювання на поверхні кулі. Для монометалевих куль у формулі (6) τ замінюють на ефективний час релаксації τ^{eff} :

$$\frac{1}{\tau^{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau^{\text{bulk}}} + \frac{1}{\langle l \rangle_R / v_F}, \quad (7)$$

де τ^{bulk} – час релаксації у 3D-металі; $\langle l \rangle_R$ – середня довжина вільного пробігу у кулі за рахунок розсіювання на її поверхні;

$$v_F = \frac{\hbar}{m^*} (3\pi^2 \bar{n})^{1/3}, \quad (8)$$

v_F – швидкість фермієвських електронів. Умовою використання класичного підходу до опису розсіювання є $\hbar\omega \ll \epsilon_F$.

У літературі часто записують

$$\frac{1}{\langle l \rangle_R / v_F} \equiv \frac{\mathcal{A}}{R / v_F}, \quad (9)$$

де \mathcal{A} – ефективний параметр, що описує ступінь втрати когерентності при розсіянні електрона на поверхні [12–14]. Так, для класичного дифузного режиму розсіювання $\mathcal{A} = 1$ [12], а для ізотропного – $\mathcal{A} = 3/4$ (див. також рис. 4 в [15], де порівнюється розрахована залежність $\mathcal{A}(\omega, R)$ для наночастинок Ag з експериментами).

З моменту виходу відомої книги [19], в якій проаналізовано оптичні розмірні властивості монометалевих кластерів у різних матрицях, в літературі, скоріше за все, внаслідок складності експериментів [20–22], з’являлися лише поодинокі повідомлення про нові вимірювання. Інтерес в ранніх роботах, переважно, визначався поглинанням металевими частинками в дальній інфрачервоній області спектра (див., наприклад, роботи [16, 17] і посилання в них). У теперішній час фокус досліджень спрямовано на наноплазмоніку, що, насамперед, визначається застосуваннями у біології та медицині.

Частота поверхневих плазмонів ω_{sp} монометалевої кулі знаходиться з умови рівності нулю дійсної частини знаменника виразу (1) для $\alpha(\omega)$:

$$\omega_{sp} = \sqrt{\frac{\omega_{bp}^2}{\epsilon^\infty + 2\epsilon_m} - \left(\frac{1}{\tau^{\text{bulk}}} + \mathcal{A} \frac{v_F}{R}\right)^2}. \quad (10)$$

Структури “ядро–оболонка”(А–В), зокрема, біметалеві частинки [22–27], характеризуються зсувом частоти плазмонного резонансу порівняно з монометалевими частинками. Завдяки відмінностям у розсіянні та поглинанні світла атомами різних металів параметри поверхневого плазмонного резонансу можуть змінюватися у більш широкому спектральному діапазоні, залежно від розмірів і матеріалу ядра та оболонки. Це, в свою чергу, сприяє підвищенню фототермічного відгуку структур на лазерне опромінення [28, 29] і вже є основою для розробки нанотехнологічних методів лікування раку [30]. Отже, свідоме керування характеристиками біметалевих наночастинок в залежності від потреб може призвести до суттєвого покращення

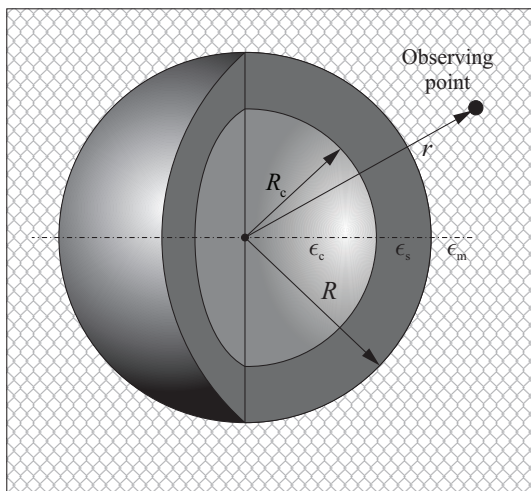


Рис. 1. Схематичне зображення біметалевої кулі та позначення її параметрів

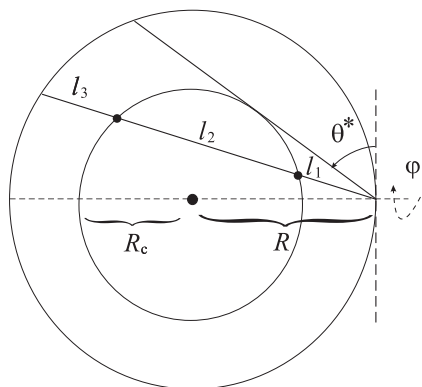


Рис. 2. Геометрія розсіювання електрона у біметалевій кулі

ння властивостей та ефективності матеріалів на їх основі.

Тому, у зв'язку з широкими перспективами використання, дослідження оптичних характеристик біметалевих наночастинок та аналіз можливостей керування ними шляхом зміни складу і геометричних параметрів ядра та оболонки є актуальною задачею.

2. Основні співвідношення

Розглянемо біметалеву кулю загального радіусу R у діелектричній матриці (ϵ_m). Під оболонкою товщиною t знаходиться ядро радіусом R_c так, що $R_c + t = R$ (рис. 1). Дипольна поляризованість $\tilde{\alpha}_@$

такої кулі може бути записана у вигляді [31, 32]:

$$\tilde{\alpha}_@ = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_m)(2\epsilon_s + \epsilon_c) - (2\epsilon_s + \epsilon_m)(\epsilon_s - \epsilon_c)\beta_c}{(\epsilon_s + 2\epsilon_m)(2\epsilon_s + \epsilon_c) - 2(\epsilon_s - \epsilon_m)(\epsilon_s - \epsilon_c)\beta_c} \equiv \alpha_@/R^3, \quad (11)$$

де $\tilde{\alpha}_@$, ϵ_s , ϵ_c є функціями частоти світла ω , $\beta_c = R_c^3/R^3$ — об'ємна “фракція” матеріалу ядра біметалевої сферичної наночастинок. Параметр β_c завжди приймає значення в інтервалі $(0, 1)$. Якщо R_c або t дорівнюють 0 ($\beta_c = 0$ або 1), тоді кулька стає монометалевою ($\epsilon_s = \epsilon_c \equiv \epsilon$) і вираз (11) співпадає з (1).

За аналогією з (1) вираз (11) можна записати у більш компактному вигляді

$$\tilde{\alpha}_@ = \frac{\epsilon_@ - \epsilon_m}{\epsilon_@ + 2\epsilon_m} \quad (12)$$

і таким чином ввести $\epsilon_@$ — діелектричну проникність двошарової кулі

$$\epsilon_@ = \epsilon_s \frac{1 + 2\beta_c \delta_@}{1 - \beta_c \delta_@}, \quad \delta_@ \equiv \frac{\epsilon_c - \epsilon_s}{\epsilon_c + 2\epsilon_s}. \quad (13)$$

Зберігаючи стиль теорії Друде (6), (7), для комплексних діелектричних функцій ядра (оболонки) запишемо

$$\epsilon_{c(s)} = \epsilon_{c(s)}^\infty - \frac{\omega_{bp, c(s)}^2 (\tau_{c(s)}^{\text{eff}})^2}{1 + \omega^2 (\tau_{c(s)}^{\text{eff}})^2} + i \frac{\omega_{bp, c(s)}^2 \tau_{c(s)}^{\text{eff}}}{\omega [1 + \omega^2 (\tau_{c(s)}^{\text{eff}})^2]}, \quad (14)$$

де

$$\frac{1}{\tau_c^{\text{eff}}} = \frac{\beta_c}{\tau_c^{\text{bulk}}}, \quad \frac{1}{\tau_s^{\text{eff}}} = \frac{(1 - \beta_c)}{\tau_s^{\text{bulk}}} + \frac{1}{\langle \tau_@^{\text{surf}} \rangle_R}, \quad (15)$$

а усереднений час вільного пробігу $\langle \tau_@^{\text{surf}} \rangle_R = \langle l/v_F \rangle_R$ визначаємо у вигляді, що відповідає випадку дифузного розсіювання.

Вираз для ймовірності розсіювання електронів за всіма напрямками, під кутами, що заходяться в інтервалах між $(\theta, \theta + d\theta)$ і $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ по відношенню до дотичної площини сфери (рис. 2), має вигляд

$$dW = W_0 \cos \theta d\theta d\varphi,$$

$$\theta \in (0, \pi/2), \quad \varphi \in (0, 2\pi).$$

Середній час релаксації на поверхні визначається як

$$\langle \tau_{\text{surf}}^{\text{surf}} \rangle_R = \frac{\int \tau_{\text{surf}}^{\text{surf}} dW}{\int dW}. \quad (16)$$

Тоді для “докритичних” кутів $\theta \leq \theta^*$, де $\cos \theta^* = R_c/R$, електрон розсіюється в металі оболонки, а для $\theta > \theta^*$ розсіюється в обох металах. У зв’язку з цим запишемо

$$\begin{aligned} \langle \tau_{\text{surf}}^{\text{surf}} \rangle_R &= \int_0^{\theta^*} \frac{2R \sin \theta}{v_{F,s}} \cos \theta d\theta + \\ &+ \int_{\theta^*}^{\pi/2} \left(\frac{l_1}{v_{F,s}} + \frac{l_2}{v_{F,c}} + \frac{l_3}{v_{F,s}} \right) \cos \theta d\theta. \end{aligned} \quad (17)$$

Розглядаючи геометричну задачу, маємо квадратне рівняння $l_1^2 = R_c^2 - R^2 + 2l_1 R \sin \theta$, розв’язком якого є

$$l_1 = R \sin \theta - \sqrt{R_c^2 - R^2 \cos^2 \theta},$$

а також

$$l_2 = (R^2 - R_c^2 - l_1^2)/l_1, \quad l_3 = 2R \sin \theta - l_2 - l_1.$$

У випадку монометалевої кулі, наприклад при $R_c, \beta_c \rightarrow 0$, приходимо до виразу (6), (7) і $(l/v_F)_R = R/v_F$.

Розраховуючи інтеграли в (17) з урахуванням виразів для l_1, l_2 і l_3 , остаточно отримуємо

$$\begin{aligned} \langle \tau_{\text{surf}}^{\text{surf}} \rangle_R &= \frac{R}{\mathcal{A} v_{F,s}}, \\ \frac{1}{\mathcal{A}} &= 1 + \left(\frac{v_{F,s}}{v_{F,c}} - 1 \right) \times \\ &\times \left[\beta_c^{1/3} - \frac{1}{2} \left(1 - \beta_c^{2/3} \right) \ln \left(\frac{1 + \beta_c^{1/3}}{1 - \beta_c^{1/3}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

3. Результати розрахунків та їх обговорення

Для біметалевих куль Ag–Au, Au–Ag і Ag–Al, розташованих у тефлоні ($\epsilon_m = 2,3$), за аналогією з монометалевими кулями [формули (1)–(9)] зроблено розрахунки частотних залежностей поляризованості, ефективності поглинання та розсіювання і фактора підсилення поля, використовуючи прямі заміни величин [формули (12)–(18)]. Параметри металів наведено в таблиці.

У біметалевій сфері на межі контакту різних металів виникає різниця потенціалів внаслідок перетікання ΔN електронів для вирівнювання електронних хімічних потенціалів. Це призводить до зсуву дна зон провідності металів. Зазвичай товщина контактної шару – декілька борівських радіусів, тому стрибкоподібна зміна швидкості класичної частинки, що розсіюється (її заряд при цьому не має значення), є модельною і не має жодних фізичних наслідків.

Розглянемо вплив контакту на швидкості електронів. Для цього подумки поділимо біметалеву кулю на два кластера (суцільне ядро й порожню оболонку із різних металів), розташовані на великій відстані один від одного в діелектрику з ϵ_m . Нехтуючи квантоворозмірними ефектами, можна записати роботу з перенесення ΔN електронів із одного кластера у діелектрик (іонізація), а потім їхнє перенесення у другий кластер (прилипання). Рівень відліку енергії обирається відносно їх енергії у діелектрику. В результаті отримуємо умову вирівнювання хімічних потенціалів електронів у цих кластерах

$$-|W_s - W_c| \Delta N + \frac{(e \Delta N)^2}{2} \left(\frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_c} \right) = 0, \quad (19)$$

де $W_{s(c)}(\epsilon_m)$ – роботи виходу для напівнескінчених металів із плоскою поверхнею, що межують із напівнескінченим діелектриком і тому залежать від ϵ_m [33], а $C_{s(c)}$, відповідно, електричні ємності обох кластерів, які занурені у діелектрик [34]. Останні доданки в (19) – енергії зарядки двох кластерів з ємностями $C_{s(c)}(\epsilon_m)$. В результаті отримуємо

$$\Delta N = \frac{8\pi\epsilon_0\epsilon_m R R_c |W_s - W_c|}{e^2 (R + R_c)}. \quad (20)$$

Внаслідок контакту концентрація електронів в ядрі та оболонці змінюється, тому зміниться і

Використані параметри, $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$ – борівський радіус

Параметри	Al	Au	Ag
\bar{r}, a_0 [35]	2,07	3,01	3,02
m^*/m_e [10]	1,48	0,99	0,96
ϵ^∞ [10]	0,7	9,84	3,7
$\tau^{\text{bulk}}, 10^{-14}$ c [35]	8	29	40

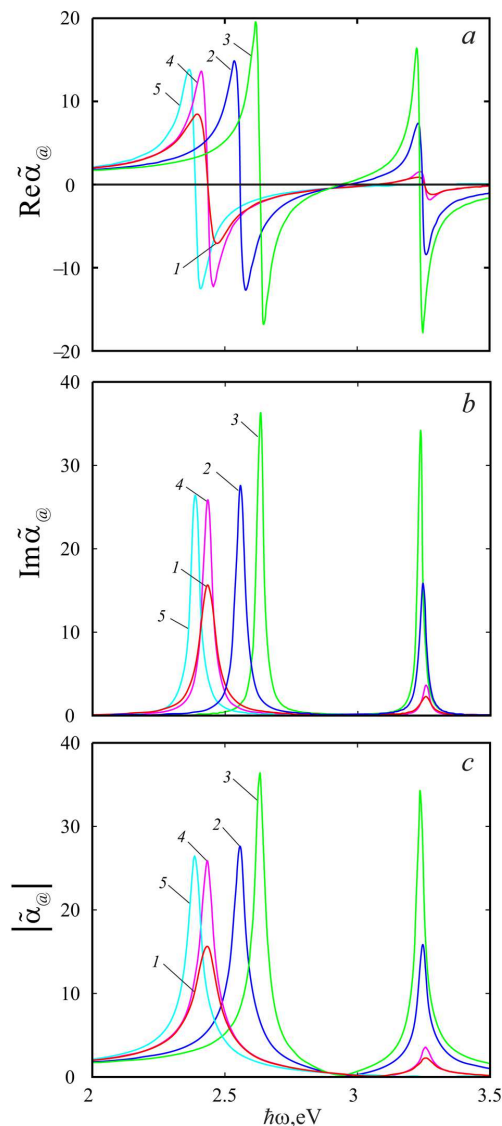


Рис. 3. Частотна залежність електричної складової поляризованості куль Ag–Au у тефлоні. Криві 1–3 за радіусом ядра $R_c = \text{var}$ і товщиною оболонки $t = 5$ нм (const): 1 – $R_c = 10$ нм, 2 – $R_c = 20$ нм, 3 – $R_c = 30$ нм. Криві 4, 5 за $R_c = 20$ нм (const) і товщиною оболонки $t = \text{var}$: 4 – $t = 10$ нм; 5 – $t = 20$ нм

швидкість Фермі в цих металах. Наприклад, якщо $W_c > W_s$, то у відповідності з (8)

$$\frac{v_{F,c}^3}{v_{F,s}^3} = \frac{m_s^*}{m_c^*} \left(\frac{1}{\beta_c} - 1 \right) \frac{N_c + \Delta N}{N_s - \Delta N}, \quad (21)$$

де N_c і N_s – кількість електронів провідності у ядрі та оболонці до перезарядки, коли вони нейтральні.

Зробимо деякі оцінки. Наприклад, для Ag–Au, використовуючи значення $R_c = 10$ нм, $t = 5$ нм, $\beta_c \approx 0,3$, $W_c = 4,52$ еВ, $W_s = 5,10$ еВ, отримаємо $N_c = R_c^3/\bar{r}_c^3 = 2,11 \cdot 10^5$, $N_s = (R^3 - R_c^3)/\bar{r}_s^3 = 5,08 \cdot 10^5$, $\Delta N \approx 11 \ll N_c, N_s$. Для значень $R_c = 20$ нм і $t = 20$ нм матимемо $N_c = 1,7 \cdot 10^6$, $N_s = 1,2 \cdot 10^7$ і $\Delta N \approx 24$. Отже, оскільки $\Delta N \ll N_c, N_s$, то ефектом контакту в (21) можна знехтувати.

На рис. 3 і 4 наведено графіки частотних залежностей дійсної й уявної частин та модуля електричної і магнітної компоненти поляризованостей сферичних нанокул Ag–Au різних розмірів.

Відзначимо, що функція $\text{Re} \tilde{\alpha}_@(\omega)$ є знакозмінною, в той час як $\text{Im} \tilde{\alpha}_@(\omega) > 0$ в усьому діапазоні частот. Крім того, збільшення радіуса ядра (збільшення фракції Ag у наночастинці) має наслідком зменшення відстані між максимумами $\text{Re} \tilde{\alpha}_@$, $\text{Im} \tilde{\alpha}_@$ і $|\tilde{\alpha}_@|$ та збільшення їх чисельного значення, а також те, що другі максимуми $\text{Im} \tilde{\alpha}_@$ та $|\alpha|$ стають більш вираженими. Максимуми поляризованості відповідають плазмонним резонансам ядра та оболонки.

Грунтуючись на відомому виразі для частоти поверхневих плазмонів монометалевої кулі (10), можна очікувати червоне зміщення плазмової частоти зі зменшенням радіуса кулі. Проте, як впливає з рис. 3, зі зменшенням R_c при постійній товщині оболонки t (тобто в цілому радіус кластера R зменшується), дійсно спостерігається червоний зсув першого резонансу (максимуми кривих у послідовності 3 → 2 → 1 зсуваються вліво за шкалою частот). Червоний зсув спостерігається для тих самих кривих і на другому резонансі, але він є набагато меншим.

Для кривих у послідовності 5 → 4 → 2 ($R_c = \text{const}$, t зменшується і в цілому R зменшується) ефект протилежний, тобто спостерігається синій зсув резонансів. Таким чином, зі зменшенням радіуса кулі резонанси “відштовхуються” один від одного.

Аналогічні розрахунки для Au–Ag і Ag–Al за тих самих значень R_c і t показали зсув всієї картини (рис. 3) у бік високих частот, рознесення обох резонансів та підтвердили зазначені червоний і синій розмірні зсуви плазмових резонансів.

Для визначення впливу вибраних параметрів зроблено також розрахунки для випадку, коли параметри теорії Друде ϵ^∞ , $m^*/m_e = 1$. Це привело

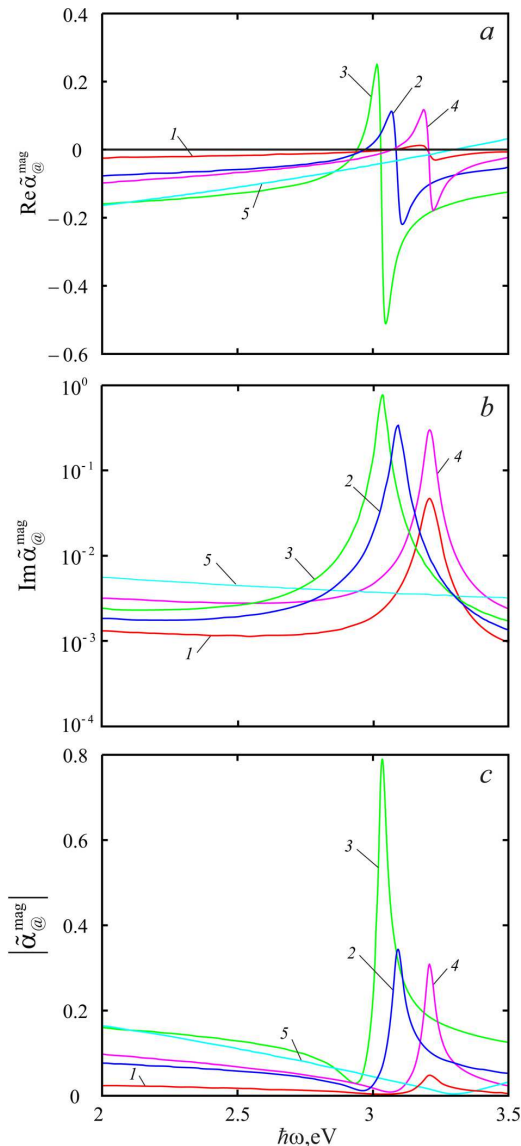


Рис. 4. Частотна залежність магнітної складової поляризованості кулі (за тих самих значень параметрів, що і на рис. 3)

до зміщення усієї картини резонансів цілком приблизно на подвійні частоти, але червоний/синій розмірні зсуви якісно не змінилися.

Таким чином, формула (10) лише частково описує резонанси. Аналогічна формула у випадку біметалевої кулі повинна враховувати значну кількість параметрів металів (див. таблицю), а також радіуси ядра та оболонки. Тому у цьому випадку аналіз простіше проводити чисельними методами.

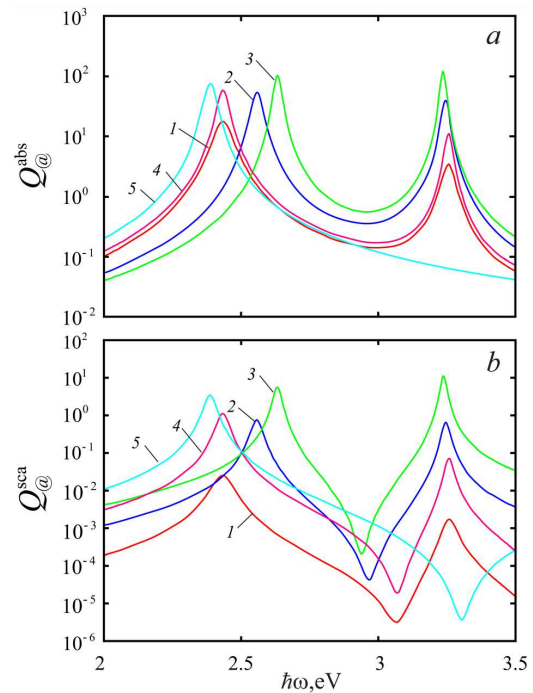


Рис. 5. Частотні залежності ефективності поглинання та розсіювання (за тих самих значень параметрів, що і на рис. 3)

На рис. 4 зображено частотні залежності магнітної поляризованості, особливості яких в цілому аналогічні, наведеним на рис. 3, але у відповідності з формулою (4). Самі значення $\alpha_{@}^{\text{mag}}(\omega) \ll \alpha_{@}(\omega)$ у цьому діапазоні частот. У далекій інфрачервоній області для таких розмірів кулі $\alpha_{@}^{\text{mag}}(\omega) \gg \alpha_{@}(\omega)$. Ці нерівності і визначають основний внесок електричної та магнітної складової в ефективність поглинання.

Криві частотних залежностей ефективності поглинання і розсіювання наведено на рис. 5 і 6. Внаслідок того, що $Q_{@}^{\text{abs}} \sim \text{Im} \tilde{\alpha}_{@}$, характер кривих $Q_{@}^{\text{abs}}(\omega)$, наведених на рис. 5, а, подібний до залежності $\text{Im} \tilde{\alpha}_{@}(\omega)$. Крім того, $Q_{@}^{\text{sca}} \ll Q_{@}^{\text{abs}}$ (рис. 5, б), тому $Q_{@}^{\text{ext}} \approx Q_{@}^{\text{abs}}$, і, таким чином, втрати енергії падаючої електромагнітної хвилі визначаються переважно процесами поглинання.

На рис. 6 порівнюються частотні залежності ефективності поглинання біметалевих наночастинок однакового розміру, але різного елементарного складу. Залежно від того, якого металу (Ag і Au) більше в наночастинці будуть вираженими або другий, або перший максимум. Проте, для наноча-

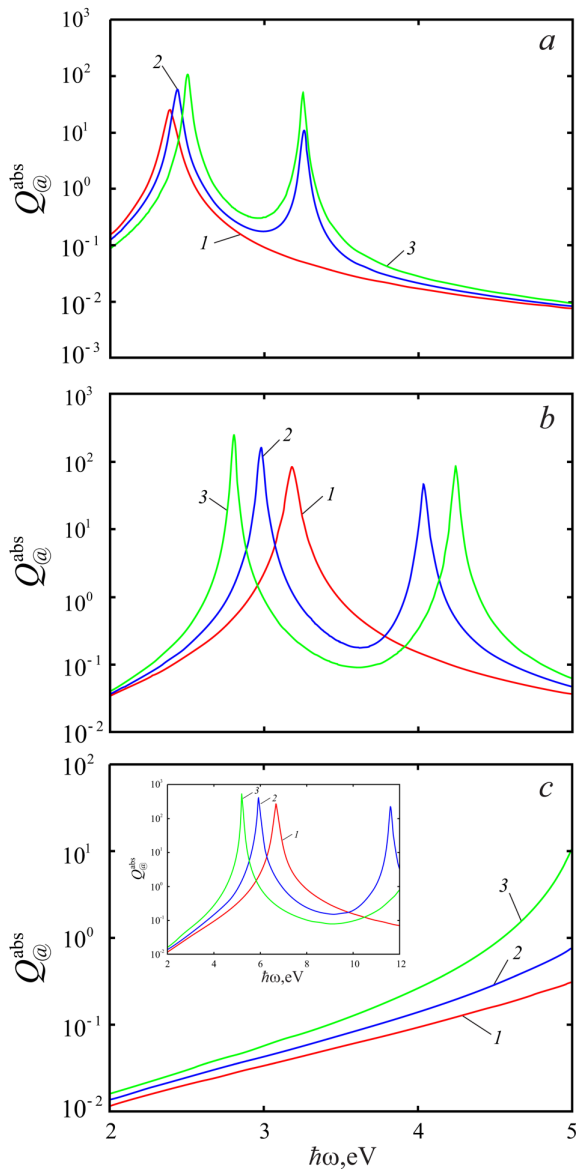


Рис. 6. Частотні залежності ефективності поглинання наночастинок Ag–Au (a), Au–Ag (b) і Ag–Al (c) за $R_c = var$ і $t = 10$ нм (const): 1 – $R_c = 10$ нм; 2 – $R_c = 20$ нм; 3 – $R_c = 30$ нм

стинок Ag–Al у досліджуваному діапазоні частот максимуми $Q_{@}^{abs}(\omega)$ відсутні і має місце зростання ефективності поглинання зі збільшенням частоти, особливо помітне для наночастинок з ядром Ag великого радіуса.

На рис. 7, a наведено частотні залежності фактора підсилення поля для наночастинок Ag–Au

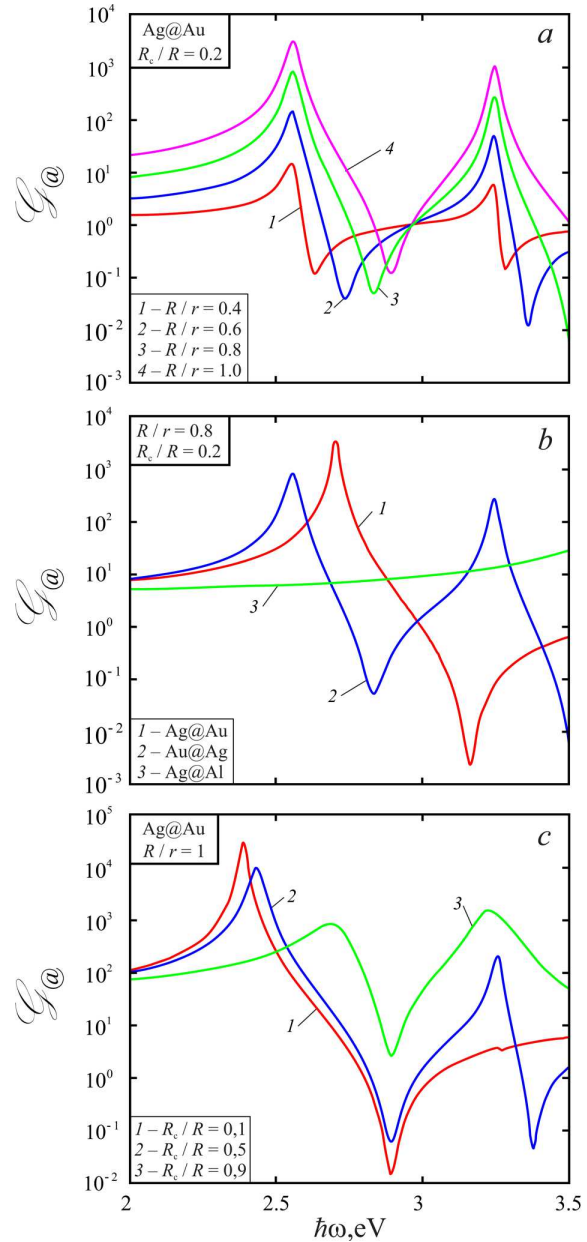


Рис. 7. Частотні залежності фактора підсилення поля для куль Ag–Au при $R_c/R = 0,2$ за різної відстані від поверхні кулі (a); куль різного складу (b) при $R/r = 0,8$ і $R_c/R = 0,2$ та у поверхні кулі Ag–Au за різних значень R_c/R (c)

при $R_c/R = 0,8$, з яких видно, що ця величина зменшується зі збільшенням відстані від поверхні наночастинок, а максимум досягається при $h\omega \approx 2,5$ eV за будь-якого значення відстані від поверхні наночастинок. Вплив зміни елементного

складу на величину фактора підсилення поля при фіксованому значенні $R/r = 0,8$ продемонстровано на рис. 7, *b*. У цьому випадку має місце зсув максимуму величини \mathcal{G} , що пов'язано з зміною частоти поверхневого плазмонного резонансу. Аналогічні залежності для наночастинок Ag–Au за різних значень R_c/R зображено на рис. 7, *c*. Зменшення величини R_c/R призводить до збільшення \mathcal{G}_{\max} внаслідок збільшення вмісту Au в наночастиці.

Важливим застосуванням наноплазмоніки є фототермічна терапія злоякісних пухлин. Після зовнішньої підкачки світла середня температура кулі підвищується на ΔT . Якщо оптимальна температура кулі повинна бути 42°C , то $\Delta T = 42 - 36,6 = 5,4^\circ$.

Підвищення температури кулі можна оцінити як

$$\Delta T \approx \frac{I_0}{4\pi R\kappa} C_{\text{@}}^{\text{abs}} = \frac{I_0 R}{4\kappa} Q_{\text{@}}^{\text{abs}}, \quad (22)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла; κ – теплопровідність оточуючого середовища [36].

Оцінимо підвищення температури для біметалевої наночастинок Ag–Au з параметрами $R_c = 10$ нм і $t = 5$ нм, $\kappa = 0,25$ Вт/м·К (тефлон), а також значенням $I_0 = 1$ мВт/мкм² для зеленого світла ($\lambda = 530$ нм) із роботи [36]. Керуючись рис. 6 при $\hbar\omega = 2,34$ еВ, маємо $Q_{\text{@}}^{\text{abs}} = 10$ і відповідно $\Delta T \approx 150^\circ$. Якщо оточуючим наночастинку середовищем є вода ($\kappa = 0,6$ Вт/м·К, $\epsilon_m = 1,77$), то $\Delta T \approx 60^\circ$. Таке підвищення температури приблизно на порядок перевищує необхідне, але може легко коригуватися зміною параметрів кулі та відстанню r від неї, оскільки просторовий розподіл температури при $r > R$ виглядає як $\Delta T/r$.

У випадку конгломерату близько розташованих куль фактор підсилення, розрахунки якого наведено на рис. 7 для відокремленої кулі, демонструє можливість підсилення зовнішніх полів всередині та поблизу конгломерату на порядки величин. Отже, можна стверджувати, що цей ефект дозволяє зменшити величину I_0 у формулі (22) на порядки для того, щоб домогтися потрібної температури при терапії злоякісних пухлин. Можливо така терапія відбуватиметься “сама по собі”, тобто зовсім без фіксованого зовнішнього джерела випромінювання ($I_0 = 0$), а лише за рахунок слабких випадкових джерел, на хвилях, які відповідають вікну прозорості тканини.

4. Висновки

Одержано співвідношення для дійсної й уявної частин та модуля поляризованості сферичної біметалевої наночастинок. Проведено розрахунки частотних залежностей поляризованості, ефективності поглинання та розсіювання для наночастинок різного елементного складу, різних радіусів ядра і товщини оболонки.

Для наночастинок Ag–Au, залежно від того, якого металу в частинці більше, перший, або другий максимуми уявної частини і модуля поляризованості є більш вираженими, а самі максимуми відповідають плазмонним резонансам ядра й оболонки, відповідно. Зі зменшенням радіуса ядра при постійній товщині оболонки (тобто в цілому радіус кластера зменшується) спостерігається помітний червоний зсув першого і набагато слабший другого резонансів. Для випадку, коли радіус ядра незмінний, а товщина оболонки зменшується (тобто в цілому радіус кластера теж зменшується) спостерігається синій зсув резонансів. Таким чином, зі зменшенням радіуса кулі резонанси “відштовхуються” один від одного.

Ефективність розсіювання виявляється значно меншою за ефективність поглинання при однакових частотах, тому можна вважати, що втрати енергії падаючої електромагнітної хвилі визначаються переважно процесами поглинання.

Характер кривих частотних залежностей ефективності поглинання суттєво залежить від елементного складу наночастинок. Якщо ці криві для наночастинок Ag–Au і Au–Ag мають два максимуми в досліджуваному спектральному інтервалі, то для наночастинок Ag–Al максимуми при цих частотах відсутні (див. вставку на рис. 6, *c*).

Показано, що максимум коефіцієнта підсилення визначається частотою поверхневого плазмонного резонансу.

Оцінено підвищення температури поблизу біметалевих куль у різних середовищах внаслідок поглинання від зовнішніх джерел. В якості ремарки можна відзначити можливість слабого нагріву куль у радіочастотному діапазоні, вигідному для глибокої терапії злоякісних пухлин.

1. S.A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer Science & Business Media, 2007).
2. M. Hu, J. Chen, Z.Y. Li, L. Au, G.V. Hartland, X. Li, Y. Xia. Gold nanostructures: engineering their plasmonic

- properties for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1084 (2006).
3. E.M. Larsson, C. Langhammer, I. Zorić, B. Kasemo. Nanoplasmonic probes of catalytic reactions. *Science* **326**, 1091 (2009).
 4. H.A. Atwater, A. Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat. Mater.* **9**, 205 (2010).
 5. М.Л. Дмитрук, С.З. Малинич. Поверхневі плазмонні резонанси та їх прояв у оптичних властивостях наноструктур благородних металів. *Укр. фіз. журн. Огляди* **9**, 3 (2014).
 6. D.J. De Aberasturi, A.B. Serrano-Montes, L.M. Liz-Marzán. Modern applications of plasmonic nanoparticles: from energy to health. *Adv. Opt. Mater.* **3**, 602 (2015).
 7. B. Špačková, P. Wrobel, M. Vocková, J. Homola. Optical biosensors based on plasmonic nanostructures: a review. *Proc. IEEE* **104**, 2380 (2016).
 8. В.И. Балыкин, П.Н. Мелентьев. Оптика и спектроскопия единичной плазмонной наноструктуры. *УФН* **188**, 143 (2018).
 9. M.M. Miller, A.A. Lazarides. Sensitivity of metal nanoparticle surface plasmon resonance to the dielectric environment. *J. Phys. Chem. B* **109**, 21556 (2005).
 10. А.В. Коротун, А.А. Коваль. Оптические свойства сферических металлических наночастиц, покрытых слоем оксида. *Опт. и спектроск.* **127** 1032 (2019).
 11. А.В. Коротун, А.О. Коваль, А.А. Крючин, В.М. Рубиш, В.В. Петров, І.М. Тітов. *Нанопотонні технології. Сучасний стан і перспективи* (ФОП Сабов А.М., 2019) [ISBN: 978-966-02-9059-4].
 12. U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, 1995).
 13. R. Ruppin, H.Yato. Size and shape effects on the broadening of the plasma resonance absorption in metals. *Phys. Status Solidi B* **74**, 647 (1976).
 14. N.I. Grigorukh, P.M. Tomchuk. Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect. *Phys. Rev. B* **84**, 085448 (2011).
 15. G.N. Blackman III, D.A. Genov. Bounds on quantum confinement effects in metal nanoparticles. *Phys. Rev. B* **97**, 115440 (2018).
 16. В.П. Курбацкий, В.В. Погосов. Низкочастотное оптическое поглощение малыми металлическими частицами. *Пис. ЖТФ* **26**, 84 (2000).
 17. В.П. Курбацкий, А.В. Коротун, В.В. Погосов. О влиянии квантования электронного спектра малых металлических частиц на оптическое поглощение в композитах. *ЖТФ* **82**, 130 (2012).
 18. K. Tanabe. Field enhancement around metal nanoparticles and nanoshells: A systematic investigation. *J. Phys. Chem. C* **112**, 15721 (2008).
 19. Ю.И. Петров. *Кластеры и малые частицы* (Наука, 1986).
 20. R. Sato, Ma. Ohnuma, K. Oyoshi, Y. Takeda. Experimental investigation of nonlinear optical properties of Ag nanoparticles: Effects of size quantization. *Phys. Rev. B* **90**, 125417 (2014).
 21. K.N. Afanasev, I.A. Boginskaya, A.V. Dorofeenko, A.V. Gusev, K.A. Mailyan, A.V. Pebalk, V.N. Chvalun, S.A. Ozerin, M.V. Sedova, I.A. Rodionov, W.V. Pogosov, I.A. Ryzhikov. Poly(p-xylylene)silver nanocomposites: Optical, radiative, and structural properties. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **16**, 274 (2017).
 22. M.M. Moskovits, I. Srnová-Šloufová, B. Vlčková. Bimetallic Ag–Au nanoparticles: Extracting meaningful optical constants from the surface-plasmon extinction spectrum. *J. Chem. Phys.* **116**, 10435 (2002).
 23. V.I. Belotelov, G. Carotenuto, L. Nicolais, A. Longo, G.P. Pepe, P. Perlo, A.K. Zvezdin. Online monitoring of alloyed bimetallic nanoparticle formation by optical spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **99**, 044304 (2006).
 24. M. Saliminasab, F. Shirzaditabar, R. Moradian. Electromagnetic field amplification in Al/Ag spherical nanostructures. *Appl. Phys. A* **124**, 870 (2018).
 25. N. Valizade-Shahmirzadi, T. Pakizeh. Optical characterization of broad plasmon resonances of Pd/Pt nanoparticles. *Mater. Res. Express.* **5**, 04538 (2018).
 26. S. Sompech, S. Thaomola, A. Chingsungnoen, T. Dasri. Theoretical calculation of optical absorption property of Cu@Ag core-shell composite nanoparticle. *Mater. Res. Express.* **6**, 026201 (2019).
 27. А.В. Скиданенко, Л.А. Авакян, Е.А. Козинкина, Л.А. Бугаев. Влияние внутреннего строения биметаллических наночастиц на оптические свойства материала AuAg/стекло. *ФТТ* **61**, 115 (2019).
 28. M. Chen, S. Tang, Z. Guo, X. Wang, S. Mo, X. Huang, N. Zheng. Core-shell Pd@Au nanoplates as theranostic agents for in-vivo photoacoustic imaging, CT imaging, and photothermal therapy. *Adv. Mater.* **26**, 8210 (2014).
 29. A.J. McGrath, Y.H. Chien, S. Cheong, D.A. Herman, J. Watt, A.M. Henning, R.D. Tilley. Gold over branched palladium nanostructures for photothermal cancer therapy. *ACS Nano* **9**, 12283 (2015).
 30. G.P. Zograf, A.S. Timin, A.R. Muslimov, I.I. Shishkin, A. Nominé, J. Ghanbaja, P. Ghosh, Q. Li, Mikhail V. Zyuzin, S.V. Makarov. All-optical nanoscale heating and thermometry with resonant dielectric nanoparticles for controllable drug release in living cells. *Laser Photon. Rev.* **14**, 1900082 (2020).
 31. Г. Хюлст *Рассеяние света малыми частицами* Пер. с англ. Под ред. Т.В. Водопьяновой (ИИЛ, 1961).
 32. C.F. Bohren, D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley and Sons, 2008) [ISBN: 978-0-471-29340-8].
 33. A.V. Babich, V.V. Pogosov. Effect of dielectric coating on the electron work function and the surface stress of a metal. *Surf. Sci.* **603**, 2393 (2009).
 34. V.V. Pogosov. On some tenzoemission effects of the small metal particles. *Solid State Commun.* **81**, 129 (1992).
 35. Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела.* **1**, (Мир 1979).

36. G. Baffou, R. Quidant, F.J. Garcia de Abajo. Nanoscale control of optical heating in complex plasmonic systems. *ACS Nano* **4**, 709 (2010).

Одержано 07.07.20

A.V. Korotun, A.O. Koval, V.V. Pogosov

OPTICAL PARAMETERS
OF BIMETALLIC NANOSPHERES

A formula for the relaxation time of electrons at the surface of a sphere consisting of a metal core and a metal shell (core-shell) has been derived and the frequency dependences of the electric and magnetic components of the sphere polarizability have been analyzed. The sphere polarization max-

ima correspond to the plasmon resonances of the core and the shell. Calculations are carried out for bimetallic Ag–Au, Au–Ag, and Ag–Al nanoparticles embedded in Teflon. A possibility to control the optical characteristics of bimetallic nanoparticles by changing their morphology is demonstrated. The extinction and scattering cross-sections and the field enhancement factor in the nanoparticle vicinity are calculated in a wide spectral interval and for various core-to-shell size ratios. The temperature of a photothermally heated bimetallic nanosphere used for the therapy of malignant tumors is evaluated.

Keywords: bimetallic nanoparticle, dipole polarizability, dielectric function, surface plasmon, field enhancement factor.